

**PERMANENT MAGNET COMPOSITE MATERIAL OF RARE-EARTH-IRON- BORON  
SYSTEM HAVING EXCELLENT CORROSION PROOF CHARACTERISTIC AND  
METHOD OF MANUFACTURING THE SAME**

**Publication number:** JP2003007556

**Publication date:** 2003-01-10

**Inventor:** HAYASHI HIROKI; KAWAGUCHI JUN; YAJIMA KOICHI;  
SANO KAZUHISA; UCHIYAMA RYOTA

**Applicant:** NIHON PARKERIZING; TDK CORP; PARKER KAKO  
KK

**Classification:**

- **international:** *B22F3/24; H01F1/08; H01F7/02; H01F41/02; B22F3/24;*  
*H01F1/032; H01F7/02; H01F41/02; (IPC1-7):*  
*H01F41/02; B22F3/24; H01F1/08; H01F7/02*

- **european:** H01F41/02B2

**Application number:** JP20010183755 20010618

**Priority number(s):** JP20010183755 20010618

[Report a data error here](#)

**Abstract of JP2003007556**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a permanent magnet composite material which has excellent corrosion-proof characteristic and is effectively used for a rotary device, and a method of manufacturing the same composite material. **SOLUTION:** There is provided an R-TM-B system permanent magnet composite material, wherein a protection layer including salt not soluble to water of R element (nitrous acid salt, organic carbonic acid salt and carbonate or the like) and metal phosphorus acid salt is formed on the surface of a magnet alloy sintered material including R element consisting of one or more kinds of elements of Y and lanthanide element and Fe, and moreover TM element including one or more kinds of the other transition elements and boron(B).

---

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] 10mg/m<sup>2</sup> which is formed in R component which consists of at least one sort chosen from the yttrium and the lanthanoids, TM component containing iron and the magnet alloy sintered compact containing boron, and its front face, and contains the water insolubility salt and phosphoric acid metal salt of said R component Corrosion resistance outstanding rare earth-iron-boron system permanent magnet complex characterized by including the above protective layer.

[Claim 2] Outstanding rare earth-iron-boron system permanent magnet complex of corrosion resistance according to claim 1 with which said TM component contains further at least one sort of transition elements.

[Claim 3] Outstanding rare earth-iron-boron system permanent magnet complex of corrosion resistance according to claim 1 with which the water insolubility salt of said R component metal consists of one or more sorts of the sulfite of R component metal, organic carboxylate, a carbonate, an arsenate, and a selenite.

[Claim 4] Outstanding rare earth-iron-boron system permanent magnet complex of corrosion resistance according to claim 1 with which said phosphoric acid salt contains at least one sort of phosphoric acid zinc, phosphoric acid manganese, iron phosphate, and phosphoric acid zinc calcium.

[Claim 5] R component which consists of at least one sort chosen from the yttrium and the lanthanoids, On the front face of the sintered compact of TM component containing iron, and the magnet alloy containing boron, nitrite ion, The phosphoric acid salt water solution containing at least one sort of acid ion chosen from organic carboxylic-acid ion, carbonate ion, arsenic acid ion, and selenous-acid ion is contacted. 10 mg/m<sup>2</sup> which contains the water insolubility salt by the reaction of said R component and said acid ion, and a phosphoric acid salt on said magnet alloy sintered compact front face The manufacture approach of the corrosion resistance outstanding rare earth-iron-boron system permanent magnet complex characterized by forming the above protective layer.

[Claim 6] The outstanding manufacture approach of rare earth-iron-boron system permanent magnet complex of corrosion resistance according to claim 5 that the acid ion which reacts with said R component and generates a water insolubility salt is chosen from nitrite ion, organic carboxylic-acid ion, carbonate ion, arsenic acid ion, and selenous-acid ion.

[Claim 7] The manufacture approach of the rare earth-iron-boron system permanent magnet complex with which the acid ion which forms said R component and a water insolubility salt into said phosphoric acid salt water solution is contained by the concentration of 0.01-5.0 mols/l. and which was excellent in corrosion resistance according to claim 5.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention relates to the outstanding rare earth-iron-boron system permanent magnet complex and its manufacture approach of the corrosion resistance used for a rotating equipment etc.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** Although the rare earth-iron-boron system permanent magnet containing R component which consists of at least one sort chosen from the yttrium and the lanthanoids, TM component containing iron, and boron has outstanding magnetic properties, it has the big fault of being very easy to corrode. In order to cancel this fault, to process plating, ion plating, resin coating, etc. on the front face of a magnet object is tried.

[0003] In recent years, the configuration is also miniaturized with a raise in a magnetic property, and low cost-ization is demanded simultaneously. The application which does not need the engine performance of the surface treatment performed to the magnet front face especially conventionally is increasing, and low cost-ization of surface treatment has come to be required strongly. It is becoming impossible moreover, to also disregard loss of the magnetic properties by the surface treatment coat with a magnetic miniaturization.

[0004] On the other hand, many chemical conversion is adopted as substrate treatment of paint. Although chemical conversion is divided roughly into a chromic-acid system and a phosphoric acid salt system, it is tended from an environmental problem in recent years to abolish the former. JP,4-22008,B is mentioned as an example which applied the latter phosphating to the R-TM-B system magnet. However, if acid chloride processing which does not usually get is performed to a R-TM-B system magnet, since a chemical film is not fully formed for the galvanic corrosion of a magnet in-house (a R-rich phase is eluted selectively), the problem that sufficient corrosion resistance is not acquired will be produced. Then, it processes beforehand with the solution which passivates R component, and the method of performing chemical conversion further is indicated by JP,63-150905,A. However, in order that R passivated when chemical conversion was performed might be missing from a front face with the dissolution of the main phase, there was a problem that a chemical film did not form.

[0005] Moreover, the alkali silicate processing in JP,9-7867,A and JP,10-154611,A is mentioned as an approach of making a coat forming on a front face simply. If these have about 10 micrometers of thickness, they show the outstanding corrosion resistance, but since work pieces stick at the time of desiccation and \*\*\*\* arises, in order to process cheaply, it is necessary to dilute them to extent to which a solution is stuck and \*\*\* does not happen. When the dilution ratio was too large, required sufficient corrosion resistance was not acquired, but there was a fault that the alkali ion in a coat had an adverse effect on adhesion further.

**[0006]**

**[Problem(s) to be Solved by the Invention]** The loss of magnetic properties of this invention is cheap few, and it is going to offer the rare earth-iron-boron system permanent magnet complex which has a high adhesive property and high corrosion resistance, and its manufacture approach.

**[0007]**

**[Means for Solving the Problem]** This invention offers the complex which made the passive state

coat form in a magnet front face by chemical conversion, and its manufacture approach. Generally the coat stabilized by chemical conversion by the dissolution of a base metal is formed in a front face. However, as for the case of a R-TM-B system magnet, a coat is not formed in a front face for the alternative dissolution of a grain boundary phase. In this invention, it made it possible to make a corrosion-resistant protective coat form in a magnet front face by adding the acid ion which reacts with R and generates an insoluble compound in water in phosphoric acid salt aqueous in order to have reduced this alternative dissolution. The outstanding rare earth-iron-boron system permanent magnet of the corrosion resistance of this invention is 10mg which is formed in R component which consists of at least one sort chosen from the yttrium and the lanthanoids, TM component containing iron and the magnet alloy sintered compact containing boron, and its front face, and contains the water insolubility salt and phosphoric acid metal salt of said R component/m<sup>2</sup>. It is characterized by including the above protective layer. In the outstanding rare earth-iron-boron system permanent magnet of the corrosion resistance of this invention, said TM component may contain further at least one sort of transition elements. In the outstanding rare earth-iron-boron system permanent magnet of the corrosion resistance of this invention, it is desirable that the water insolubility salt of said R component metal consists of one or more sorts of the sulfite of R component metal, organic carboxylate, a carbonate, an arsenate, and a selenite. In the outstanding rare earth-iron-boron system permanent magnet of the corrosion resistance of this invention, it is desirable that said phosphoric acid salt contains at least one sort of phosphoric acid zinc, phosphoric acid manganese, iron phosphate, and phosphoric acid zinc calcium. The manufacture approach of the outstanding rare earth-iron-boron system permanent magnet complex of the corrosion resistance of this invention The front face of the sintered compact of R component which consists of at least one sort chosen from the yttrium and the lanthanoids, TM component containing iron, and the magnet alloy containing boron, The water insolubility salt contact the phosphoric acid salt water solution containing at least one sort of acid ion which reacts with said R component and generates a water insolubility salt, and according to the reaction of said R component and said acid ion to said magnet alloy sintered compact front face, 10 mg/m<sup>2</sup> containing a phosphoric acid salt It is characterized by forming the above protective layer. In the manufacture approach of the outstanding rare earth-iron-boron system permanent magnet of the corrosion resistance of this invention, it is desirable that the acid ion which reacts with said R component and generates a water insolubility salt is chosen from nitrite ion, organic carboxylic-acid ion, carbonate ion, arsenic acid ion, and selenious-acid ion. In the manufacture approach of the outstanding rare earth-iron-boron system permanent magnet complex of the corrosion resistance of this invention, it is desirable that the acid ion which forms said R component and a water insolubility salt into said phosphoric acid salt water solution is contained by the concentration of 0.01-5.0 mols/l.

[0008] [Embodiment of the Invention] The permanent magnet object with which a protective layer is formed in a front face in this invention contains R component (it consists of one or more sorts chosen from Y and a lanthanoids), TM component (one or more sorts of other transition elements are included as occasion demands including Fe), and B. As for R component, TM component, and the content of B, it is desirable that they are 8atom%<=R<=30atom%, 42atom%<=TM<=90atom%, and 2atom%<=B<=28atom%. In addition, as for TM component, an unescapable impurity is also fundamentally contained by the need including one or more sorts of other transition elements including Fe as an indispensable element as mentioned above.

[0009] When manufacturing especially a permanent magnet object with a sintering process, it is desirable that it is the following presentation. R component has at least one sort or the desirable thing which contains at least one or more sorts in La, Sm, Ce, Gd, Er, Eu, Pm, Tm, Yb, and Y further among Nd, Pr, Ho, and Tb. In addition, when using two or more kinds of elements as R, mixture, such as a misch metal, can be used as a raw material.

[0010] As for the content of R component, it is desirable that it is 8 - 30atom%. since the crystal structure serves as [ the content ] a cubic organization of the same structure as alpha-Fe less than [ 8atom% ], if high coercive force (Hcj) may not be acquired and 30atom% is exceeded -- R -- a rich nonmagnetic phase may increase and a residual magnetic flux density (Br) may become imperfection

[0011] As for the content of TM component, it is desirable that it is 42 - 90atom%. When TM

quantitative formula is less than [ 42atom% ], Br may become imperfection, and Hcj may become imperfection when 90atom% is exceeded. Although the temperature characteristic can be improved without spoiling magnetic properties by permuting a part of Fe by Co, since magnetic properties may become imperfection when the amount of permutations of Co exceeds 50% of Fe, as for the amount of Co permutations, it is desirable that it is 50% or less.

[0012] As for the content of B, it is desirable that it is 2 - 28atom%. if it may become a rhombohedron organization and Hcj may become inadequate, when the content of B is less than [ 2atom% ], and it exceeds 28atom(s)% -- B -- since a rich nonmagnetic phase increases, Br may become imperfection moreover -- as an unescapable impurity besides R, TM, and B -- Si, O, C, etc. - - less than [ of the whole / 3atom% ] -- you may contain.

[0013] Furthermore, improvement and low-cost-izing of productivity are realizable by permuting a part of B by one or more sorts in C, P, S, and Cu. In this case, as for the amount of a permutation element, it is desirable that it is less than [ of the whole / 4atom% ]. Moreover, one or more sorts, such as aluminum, Ti, V, Cr, Mn, Bi, Ta, Mo, W, Sb, germanium, Sn, Zr, nickel, Si, and Hf, may be added for improvement in coercive force, improvement in productivity, and low-cost-izing. In this case, as for the addition of an alloying element, it is desirable that it is less than [ 10atom% ] in the grand total.

[0014] A R-TM-B system magnet element assembly has the main phase of the crystal structure of tetragonal system substantially. As for the particle size of this main phase, it is desirable that it is about 1-100 micrometers. 1 - 50% of nonmagnetic phase is further usually included by the volume ratio. As for such a magnet element assembly, it is desirable to be manufactured by powder-metallurgy processing which is described below.

[0015] First, the alloy of a desired presentation is produced in processes, such as casting or the strip cast method. Coarse grinding of the obtained alloy is carried out to the particle size of about 10-100 micrometers with a jaw crusher, BURAUMMIRU, or a stamp mill, and, subsequently to the particle size of about 0.5-5 micrometers, it is pulverized by the jet mill or attritor. The obtained powder is preferably cast all over a magnetic field. In this case, it is desirable that magnetic field intensity is 600 or more kA/m, and the molding pressure force is about two 0.5 - 5 ton/cm. At 1000-1200 degrees C, the acquired molding object is sintered for 0.5 to 10 hours, and is quenched. In addition, as for a sintered atmosphere, it is desirable that it is inert gas, such as Ar gas. Then, in the temperature of 500-900 degrees C, aging treatment of 1 - 5 hours is preferably performed to a sintered compact in an inert gas ambient atmosphere.

[0016] Before performing protection stratification processing to the obtained permanent magnet sintered compact, it is desirable to perform predetermined pretreatment to it. As pretreatment, first, in order to remove the weld flash etc. to a magnet processing side, barrel finishing is performed. Furthermore, cleaning processing for removing the dirt on the front face of a magnet is performed, chemical etching by the acid is performed further, a front face is defecated, and it dries. The cleaning liquid used for cleaning processing should just usually be used for an iron system ingredient. What is necessary is to use what generally uses caustic alkali of sodium as a principal component, and just to choose suitably the additive added by it. Next, as an acid used by chemical etching, it is desirable to use a nitric acid. When performing plating processing to common steel, the acid of non-oxidizing qualities, such as a hydrochloric acid and a sulfuric acid, is used in many cases. However, if it processes using these acids when especially a permanent magnet contains rare earth elements, occlusion of the hydrogen generated with an acid will be carried out to a permanent magnet front face, an occlusion part will stiffen, and a lot of powdered melts will occur. In order that this powdered melt may cause the poor adhesion with the defect and adhesives after chemical conversion, a resin paint film, etc., as for the aforementioned acid, it is desirable not to make chemical etching processing liquid contain. Therefore, it is desirable to use the nitric acid whose generating of hydrogen is the acid of an oxidizing quality few.

[0017] As for the amount of dissolutions of the magnet sintered compact by such pretreatment, it is desirable that it is 5 micrometers or more in average thickness from a front face, and it is 10-15 micrometers more preferably. In the amount of dissolutions of less than 5 micrometers, since the deterioration layer by processing of a magnet body surface and an oxidizing zone are thoroughly unremovable, a protective layer is not normally formed in a magnet body surface, but may worsen

corrosion resistance.

[0018] The nitric-acid concentration of the processing liquid used for such pretreatment comes out, a certain thing is [ 1 or less \*\*\*\* ] desirable, and it is more desirable to consider especially as 0.5 or less \*\*\*\*s. When nitric-acid concentration exceeds one convention, the dissolution rate of a magnet object is very quick, and control of the amount of dissolutions becomes difficult, especially variation becomes large in large quantity processing like barrel processing, and the dimensional accuracy of a product may be unable to be maintained. However, if nitric-acid concentration is too low, the amount of dissolutions will be running short. For this reason, as for especially nitric-acid concentration, considering as 0.5 to 0.05 convention is desirable 1 or less order. Moreover, as for the amount of dissolutions of Fe at the time of processing termination, it is desirable to carry out in about 1-10g/l. In addition, aldonic acid, such as a gluconic acid and a HEPUTON acid, or the salt of those may be added in processing liquid as indicated by JP,6-318512,A.

[0019] In order to remove thoroughly the non-melt little from the front face of a magnet sintered compact which performed such pretreatment, and a residual acid component, it is desirable to carry out washing which used the supersonic wave. As for this ultrasonic cleaning, it is desirable that the chloride ion which makes a magnet front face generate rust carries out in very little ion exchange water. Moreover, same rinsing may be performed if needed at said ultrasonic-cleaning order and each process of said pretreatment. Processing by the phosphoric acid salt water solution which contains the acid ion which generates an insoluble salt in response to the front-face top of the magnet sintered compact which washed with R component is performed, and a protective layer is formed.

[0020] There is no limit according to rank in the phosphating drugs used for this invention approach, it is used for them with a common ferrous material (an alloy and plating material are included), and can use \*\* for them. It is desirable to use one or more sorts chosen from phosphoric acid zinc, phosphoric acid manganese, iron phosphate, phosphoric acid zinc calcium, etc. generally.

[0021] When using phosphoric acid zinc, it is desirable that 0.1-10g /is contained l. as Zn in processing liquid, it is 0.5-5g/l. more preferably, it is desirable that 1-100g /is contained l. as phosphoric acid (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), and it is 10-50g/l. more preferably.

[0022] When using phosphoric acid manganese, it is desirable that 0.1-100g /is contained l. as Mn in processing liquid, it is 1.0-50g/l. more preferably, it is desirable that 1-100g /is contained l. as phosphoric acid (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), and it is 10-50g/l. more preferably.

[0023] When iron phosphate is used, it is desirable that 0.1-100g /is contained l. as phosphoric acid (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), and it is 1-50g/l. more preferably. It is desirable that 0.1-20g /is contained l. as Zn when phosphoric acid zinc calcium is used, it is 0.5-10g/l. more preferably, it is desirable that 0.1-20g /is contained l. as calcium, it is desirable that it is 0.5-10g/l. more preferably, and is 1-100g/l. as phosphoric acid (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), and it is 5-50g/l. more preferably.

[0024] the inside of the water solution of these phosphoric acid salts -- R component -- reacting -- \*\* -- the acid ion which generates an insoluble salt -- all the inside of a solution -- 0.01-5.0 mols/l. containing -- desirable -- more -- desirable -- 0.05-0.5 mols/l. it is . Usually, if acid chloride processing which does not get is performed to a R-TM-B system magnet, a chemical film will not fully be formed for the galvanic corrosion of a magnet in-house (a R-rich phase is eluted selectively), and, for this reason, sufficient corrosion resistance will not be acquired.

[0025] As ion which reacts with R component and generates a water insolubility salt, there are sulfite ion, carboxylic-acid ion, carbonate ion, arsenic acid ion, selenious-acid ion, etc., and there is no definition in the class that what is necessary is just acid ion in a phosphoric acid salt water solution. However, when handling etc. is taken into consideration, it is desirable to use sulfite ion, carboxylic-acid ion, and carbonate ion.

[0026] The acid ion which generates these R and an insoluble salt is in [ all ] processing liquid. If it is dissolving by the concentration which exceeds l. in 5.0 mols /, this acid ion reacts with a phosphoric acid salt, a coat is not not only formed in a magnet body surface, but by lifting of the pH value by the dissolution of few R-rich phases, a phosphoric acid salt will precipitate and the life of processing liquid will be shortened remarkably. Moreover, 0.01 mols/l. In the following, the dissolution of the R-rich phase of a magnet object cannot be controlled, and a protective layer is not formed in a magnet body surface. For this reason, the ion which is contained in phosphoric acid salting in liquid, reacts R component, and generates an insoluble salt is in [ all ] a solution. 0.01-5.0

mols/l. Being contained by concentration is desirable and it is 0.05-0.5 mols/l. more preferably.

[0027] As for pH of the phosphoric acid salting in liquid (it is hereafter described as phosphoric acid salting in liquid) containing the ion which reacts with R component and generates an insoluble salt, it is desirable that it is 1.0-4.0, and it is 2.0-4.0 more preferably. pH becomes superfluous [ the amount of dissolutions of a magnet object ] less than by 1.0, and a coat may not be formed in a front face. Moreover, when pH exceeds 4.0, the acid chloride which does not get among phosphoric acid salting in liquid may precipitate and sludge.

[0028] Although there is especially no definition in the temperature of phosphoric acid salting in liquid, it is desirable that it is generally within the limits of 30-100 degrees C. At less than 30 degrees C, by lowering of reactivity [ it ], a protective layer may become is hard to be formed, and productivity may fall. Moreover, when workability is taken into consideration, it is desirable that it is 100 degrees C or less.

[0029] As for phosphating time amount, it is desirable that it is within the limits of 1 - 60 minutes, and it is more preferably set as the range for 2 - 30 minutes. When the variation in a processing state may become [ the processing time ] large in less than 1 minute and it exceeds 60 minutes, lowering of the compactness by thick-film-izing of a protective layer and solution degradation may be promoted.

[0030] After performing phosphating, it dries by fully rinsing the formed protective layer. As for drying temperature, it is desirable that it is 80-150 degrees C, and it is 100-130 degrees C more preferably. When corrosion resistance may be spoiled with residual moisture if desiccation is not enough, and it is 150 degrees C or more, a crack etc. may occur in a coat and corrosion resistance may be spoiled.

[0031] The amount of coats of the protective layer formed in this invention approach is 10 mg/m<sup>2</sup>. It is above and they are 10 mg/m<sup>2</sup> - 5 g/m<sup>2</sup> preferably. It is 10 mg/m<sup>2</sup>. Corrosion resistance sufficient in the following is not acquired, and it is 5 g/m<sup>2</sup>. When it exceeds, the improvement in the engine performance beyond it cannot be expected, but it may become cost high.

[0032] An operation of this invention is SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>- added in the phosphoric acid salt water solution, and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, -, COO<sup>-</sup>. Elution of the R-rich phase under magnet organization is suppressed, and a phosphoric acid salt deposits in homogeneity at a magnet. Compared with the phosphating of the conventional R-TM-B system magnet, thick-film-ization is attained by this, and the corrosion resistance outstanding phosphoric acid salt protective layer is formed in a magnet front face.

[0033]

[Example] The following example and the example of a comparison explain the operation gestalt of this invention concretely. However, the range of this invention is not limited to these.

[0034] Coarse grinding of the ingot which consists of an example 114.7Nd-79.2Fe-6.1B presentation was carried out, jet mill grinding by inert gas was further given to this, and impalpable powder with a mean particle diameter of 3.5 micrometers was obtained. Magnetic field molding of this was carried out, and the sintered magnet was obtained through sintering and heat treatment. This was started in 10mmx20mm and thickness of 3mm, barrel finishing and nitric-acid etching were performed, and the piece of magnet \*\*\*\*\* was produced. The PAL bond 210 (trademark) by Nihon Parkerizing Co., Ltd. which is phosphoric acid zinc system drugs was used for chemical conversion liquid. The PAL bond 210 was diluted and adjusted [ l. ] in 50g /, and processing liquid used it for processing. As an additive, 0.5g of sodium sulfites was added to 1l. of processing liquid. Processing liquid was warmed at about 80 degrees C, the dipping of the magnet specimen was carried out for 10 minutes into the processing liquid, the specimen was rinsed after that, and it dried with the dryer immediately set as 110 degrees C. the amount of coats of the formed protective layer -- 150 mg/m<sup>2</sup> it was .

[0035] Coarse grinding of the ingot which consists of an example 214.7Nd-79.2Fe-6.1B presentation was carried out, jet mill grinding by inert gas was further presented with this, and impalpable powder with a mean particle diameter of 3.5 micrometers was obtained. Magnetic field molding of this was carried out, and the sintered magnet was produced through sintering and heat treatment. This was started in 10mmx20mm and thickness of 3mm, barrel finishing and nitric-acid etching were performed, and the piece of magnet \*\*\*\*\* was produced. PARUHOSU [ by Nihon Parkerizing Co., Ltd. ] M1A (trademark) which is phosphoric acid manganese system drugs was used for after

chemical conversion. PARUHOSU M1A was diluted and adjusted and processing liquid used it for the concentration of 140g/l. at processing. 1.0g of p-aminobenzenesulfonic acid was added to 1l. of processing liquid as an additive. Processing liquid was warmed at about 95 degrees C, the dipping of the magnet specimen was carried out for 1 minute into the processing liquid, the specimen was rinsed after that, and it dried with the dryer immediately set as 110 degrees C. the amount of coats of the formed protective layer -- 20 mg/m<sup>2</sup> it was .

[0036] The piece of magnet \*\*\*\*\* was produced by the same approach as example of comparison 1 example 1. The PAL bond 210 (trademark) by Nihon Parkerizing Co., Ltd. which is phosphoric acid zinc system drugs was used for chemical conversion liquid. Processing liquid carried out dilution adjustment of the PAL bond 210 at the concentration of 50g/l., and used it for processing. Processing liquid was warmed at about 80 degrees C, carried out the dipping of the magnet specimen for 30 minutes into the processing liquid, rinsed the specimen after that, and dried it with the dryer immediately set as 110 degrees C. the amount of coats of the formed protective layer -- 10 mg/m<sup>2</sup> it was .

[0037] The piece of magnet \*\*\*\*\* was produced by the same approach as example of comparison 2 example 2. PARUHOSU [ by Nihon Parkerizing Co., Ltd. ] M1A (trademark) which is phosphoric acid manganese system drugs was used for chemical conversion liquid. PARUHOSU M1A was diluted and adjusted and processing liquid used it for the concentration of 140g/l. at processing. The additive added 1.0g of p-aminobenzenesulfonic acid to 1l. of processing liquid. Processing liquid was warmed at about 95 degrees C, the dipping of the magnet specimen was carried out for 10 seconds into the processing liquid, the specimen was rinsed after that, and it dried with the dryer immediately set as 110 degrees C. the amount of coats of the formed protective layer -- 5 mg/m<sup>2</sup> it was .

[0038] The corrosion test approach measured durable time amount until rust is generated using the humidity resistance test machine of RH 80 degree-Cx90%. The corrosion-resistant assessment result of an example and the example of a comparison is shown in a table 1.

[0039]

[A table 1]

〔表1〕耐食性評価結果

	耐食試験耐久時間
実施例1	300 時間
実施例2	240 時間
比較例1	6 時間
比較例2	10 時間

[0040]

[Effect of the Invention] In this invention, R component (it consists of at least one kind of Y and a lanthanoids), By forming the protective layer which consists of a phosphoric acid salt coat containing the insoluble salt of R component in TM component (one or more sorts of other transition elements being included as occasion demands including Fe as a principal component), and the front face of the sintered magnet which consists of boron The R-TM-B system permanent magnet complex which has the outstanding corrosion resistance could be obtained, and, thereby, degradation of magnetic properties became possible [ offering little high corrosion resistance magnet complex ] by low cost.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-7556

(P2003-7556A)

(43)公開日 平成15年1月10日 (2003.1.10)

(51)Int.Cl. <sup>1</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>(参考)</sup>
H 01 F 41/02		H 01 F 41/02	G 4 K 0 1 8
B 22 F 3/24		B 22 F 3/24	H 5 E 0 4 0
H 01 F 1/08		H 01 F 1/08	A 5 E 0 6 2
7/02		7/02	E

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2001-183755(P2001-183755)

(22)出願日 平成13年6月18日 (2001.6.18)

(71)出願人 000229597  
日本バーカライジング株式会社  
東京都中央区日本橋1丁目15番1号

(71)出願人 000003067  
ティーディーケイ株式会社  
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(71)出願人 000111834  
バーカー加工株式会社  
東京都中央区日本橋2丁目16番8号

(74)代理人 100077517  
弁理士 石田 敏 (外4名)

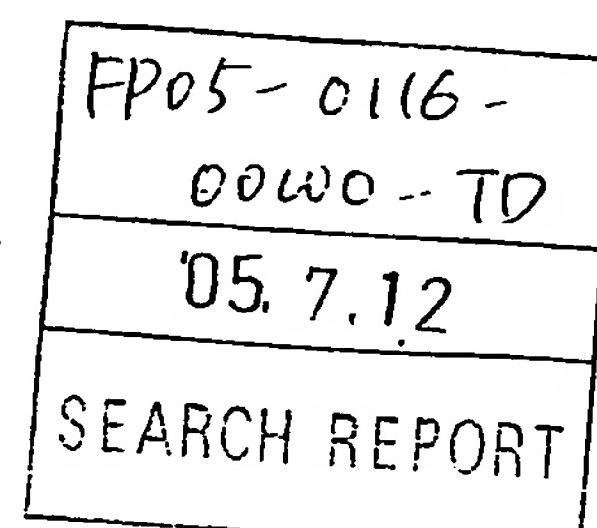
最終頁に続く

(54)【発明の名称】耐食性の優れた希土類-鉄-ホウ素系永久磁石複合体及びその製造方法

## (57)【要約】

【課題】 優れた耐食性を有し、回転機器などに有用な永久磁石複合体及びその製造方法の提供。

【解決手段】 Y及びランタノイド元素の1種以上からなるR成分、Feを含み、必要により他の遷移元素の1種以上を含むTM成分、及びホウ素(B)を含む磁石合金焼結体の表面に、前記R成分の水不溶性塩(亜硝酸塩、有機カルボン酸塩、炭酸塩など)と、りん酸金属塩とを含む保護層が形成されている、R-TM-B系永久磁石複合体。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 イットリウム及びランタノイド元素から選ばれた少なくとも1種からなるR成分、鉄を含むTM成分、及びホウ素を含む磁石合金焼結体と、その表面に形成され、かつ前記R成分の水不溶性塩及びりん酸金属塩を含む $10\text{mg}/\text{m}^2$ 以上の保護層と、を含むことを特徴とする、耐食性の優れた希土類一鉄一ホウ素系永久磁石複合体。

【請求項2】 前記TM成分が、少なくとも1種の遷移元素をさらに含む、請求項1に記載の耐食性の優れた希土類一鉄一ホウ素系永久磁石複合体。  
10

【請求項3】 前記R成分金属の水不溶性塩が、R成分金属の亜硫酸塩、有機カルボン酸塩、炭酸塩、ヒ酸塩及び亜セレン酸塩の1種以上からなる、請求項1に記載の耐食性の優れた希土類一鉄一ホウ素系永久磁石複合体。

【請求項4】 前記りん酸塩が、りん酸亜鉛、りん酸マンガン、りん酸鉄、及びりん酸亜鉛カルシウムの少なくとも1種を含む、請求項1に記載の耐食性の優れた希土類一鉄一ホウ素系永久磁石複合体。

【請求項5】 イットリウム及びランタノイド元素から選ばれた少なくとも1種からなるR成分、鉄を含むTM成分、及びホウ素を含む磁石合金の焼結体の表面に、亜硝酸イオン、有機カルボン酸イオン、炭酸イオン、ヒ酸イオン及び亜セレン酸イオンから選ばれた少なくとも1種の酸イオンを含むりん酸塩水溶液を接触させて、前記磁石合金焼結体表面に、前記R成分と前記酸イオンとの反応による水不溶性塩と、りん酸塩とを含む $10\text{mg}/\text{m}^2$ 以上の保護層を形成することを特徴とする、耐食性の優れた希土類一鉄一ホウ素系永久磁石複合体の製造方法。  
20

【請求項6】 前記R成分と反応して水不溶性塩を生成する酸イオンが、亜硝酸イオン、有機カルボン酸イオン、炭酸イオン、ヒ酸イオン及び亜セレン酸イオンから選ばれる、請求項5に記載の、耐食性の優れた希土類一鉄一ホウ素系永久磁石複合体の製造方法。

【請求項7】 前記りん酸塩水溶液中に、前記R成分と水不溶性塩を形成する酸イオンが、0.01~5.0モル/リットルの濃度で含まれる、請求項5に記載の、耐食性の優れた希土類一鉄一ホウ素系永久磁石複合体の製造方法。  
30

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、回転機器等に使用される耐食性の優れた希土類一鉄一ホウ素系永久磁石複合体およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】イットリウム及びランタノイド元素から選ばれた少なくとも1種からなるR成分と、鉄を含むTM成分と、ホウ素とを含む希土類一鉄一ホウ素系永久磁石は、優れた磁気特性を有するが、しかし、非常に腐食  
40

しやすいという大きな欠点を有している。この欠点を解消するために、磁石体の表面に、めっき、イオンプレーティング、及び/又は樹脂コーティング等の処理を施すことが試みられている。

【0003】近年、磁石の高特性化に伴い形状も小型化しており、同時に低コスト化が要求されている。特に従来磁石表面に施されてきた表面処理の性能を必要としない用途が増えてきており、表面処理の低コスト化が強く要求されるようになってきた。また、磁石の小型化に伴い、表面処理皮膜による磁気特性の損失も無視できなくなっている。

【0004】一方、塗装の下地処置として化成処理が多く採用されている。化成処理は、クロム酸系およびりん酸塩系に大別されるが、前者は近年の環境問題から撤廃する方向にある。後者のりん酸塩処理をR-TM-B系磁石に適用した例として特公平4-22008号公報が挙げられる。しかしながら、通常のりん酸塩処理をR-TM-B系磁石に施すと、磁石組織内のガルバニ腐食のため(R-rich相が選択的に溶出)に化成皮膜が十分に形成されないため十分な耐食性が得られないという問題を生ずる。そこで、R成分を不動態化する溶液で予め処理を施し、さらに化成処理を行う方法が特開昭63-150905号公報に記載されている。しかし、化成処理を行うと不動態化されたRが主相の溶解に伴い、表面から欠落するため、化成皮膜が形成しないという問題があった。

【0005】また、表面に簡単に皮膜を形成させる方法として、特開平9-7867号公報、特開平10-154611号公報にあるアルカリ珪酸塩処理が挙げられる。これらは、膜厚が $10\mu\text{m}$ 程度あれば、優れた耐食性を示すが、乾燥時にワーク同士の貼り付きが生ずるため、安価に処理するには、溶液を貼り付きが起こらない程度に希釈する必要がある。希釈率があまりに大きいと必要十分な耐食性が得られず、さらに皮膜中のアルカリイオンが接着に悪影響を及ぼすという欠点があった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は磁気特性の損失が少なく安価で、かつ、高接着性、高耐食性を有する希土類一鉄一ホウ素系永久磁石複合体及びその製造方法を提供しようとするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、化成処理により磁石表面に不動態皮膜を形成させた複合体及びその製造方法を提供するものである。一般に化成処理は素地金属の溶解により、安定した皮膜が表面に形成される。しかし、R-TM-B系磁石の場合は粒界相の選択的溶解のため表面に皮膜が形成されない。本発明では、この選択的溶解を低減させるべく、Rと反応して水に不溶な化合物を生成する酸イオンをりん酸塩水溶中に添加することにより、磁石表面に耐食性保護膜を形成させることを

可能にした。本発明の耐食性の優れた希土類一鉄一ホウ素系永久磁石は、イットリウム及びランタノイド元素から選ばれた少なくとも1種からなるR成分、鉄を含むTM成分、及びホウ素を含む磁石合金焼結体と、その表面に形成され、かつ前記R成分の水不溶性塩及びりん酸金属塩を含む $10\text{mg}/\text{m}^2$ 以上の保護層と、を含むことを特徴とするものである。本発明の耐食性の優れた希土類一鉄一ホウ素系永久磁石において、前記TM成分が少なくとも1種の遷移元素をさらに含んでいてもよい。本発明の耐食性の優れた希土類一鉄一ホウ素系永久磁石において、前記R成分金属の水不溶性塩が、R成分金属の亜硫酸塩、有機カルボン酸塩、炭酸塩、ヒ酸塩及び亜セレン酸塩の1種以上からなることが好ましい。本発明の耐食性の優れた希土類一鉄一ホウ素系永久磁石において、前記りん酸塩がりん酸亜鉛、りん酸マンガン、りん酸鉄及びりん酸亜鉛カルシウムの少なくとも1種を含むことが好ましい。本発明の耐食性の優れた希土類一鉄一ホウ素系永久磁石複合体の製造方法は、イットリウム及びランタノイド元素から選ばれた少なくとも1種からなるR成分、鉄を含むTM成分、及びホウ素を含む磁石合金の焼結体の表面と、前記R成分と反応して水不溶性塩を生成する少なくとも1種の酸イオンを含むりん酸塩水溶液とを接触させて、前記磁石合金焼結体表面に、前記R成分と前記酸イオンとの反応による水不溶性塩と、りん酸塩とを含む $10\text{mg}/\text{m}^2$ 以上の保護層を形成することを特徴とするものである。本発明の耐食性の優れた希土類一鉄一ホウ素系永久磁石の製造方法において、前記R成分と反応して水不溶性塩を生成する酸イオンが、亜硝酸イオン、有機カルボン酸イオン、炭酸イオン、ヒ酸イオン及び亜セレン酸イオンから選ばれることが好ましい。本発明の耐食性の優れた希土類一鉄一ホウ素系永久磁石複合体の製造方法において、前記りん酸塩水溶液中に、前記R成分と水不溶性塩を形成する酸イオンが、0.01~5.0モル/リットルの濃度で含まれることが好ましい。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明において保護層が表面に形成される永久磁石体は、R成分(Yと、ランタノイド元素とから選ばれた1種以上からなる)、TM成分(Feを含み、必要により他の1種以上の遷移元素を含む)、およびBを含有するものである。R成分、TM成分、およびBの含有量は $8\text{atom\%}\leq R\leq 30\text{atom\%}$ 、 $42\text{atom\%}\leq TM\leq 90\text{atom\%}$ 、 $2\text{atom\%}\leq B\leq 28\text{atom\%}$ であることが好ましい。なお、TM成分は前述のように基本的にFeを不可欠要素として含み、必要により他の1種以上の遷移元素を含むもので、不可避的不純物も含まれる。

【0009】特に永久磁石体を焼結法により製造する場合、下記の組成であることが好ましい。R成分はNd、Pr、Ho、Tbのうち少なくとも1種、あるいはさら

にLa、Sm、Ce、Gd、Er、Eu、Pm、Tm、Yb、Yのうち少なくとも1種以上を含むものが好ましい。なお、Rとして2種類以上の元素を用いる場合は、原料としてミッシュメタル等の混合物を用いることができる。

【0010】R成分の含有量は8~30atom%であることが好ましい。その含有量が8atom%未満では、結晶構造が $\alpha$ -Feと同一構造の立方晶組織となるため、高い保磁力(Hcj)が得られないことがあり、また、30atom%を超えると、Rリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度(Br)が不十分になることがある。

【0011】TM成分の含有量は42~90atom%であることが好ましい。TM成分含有量が42atom%未満であると、Brが不十分になることがあり、90atom%を超えるとHcjが不十分になることがある。Feの一部をCoで置換する事により、磁気特性を損なうことなく温度特性を改善する事ができるが、Coの置換量がFeの50%を超えると磁気特性が不十分になることがあるため、Co置換量は50%以下であることが好ましい。

【0012】Bの含有量は2~28atom%であることが好ましい。Bの含有量が2atom%未満であると、菱面体組織となりHcjが不十分となることがあり、それが28atom%を超えるとBリッチな非磁性相が多くなるためBrが不十分になることがある。また、R、TM、Bの他、不可避不純物として、Si、O、C等が全体の3atom%以下含有されていてもよい。

【0013】さらに、Bの一部をC、P、S、Cuのうち1種以上で置換する事により、生産性の向上および低コスト化が実現できる。この場合、置換元素の量は全体の4atom%以下である事が好ましい。また、保磁力の向上、生産性の向上、低コスト化のためにAl、Ti、V、Cr、Mn、Bi、Ta、Mo、W、Sb、Ge、Sn、Zr、Ni、Si、Hf等の1種以上を添加してもよい。この場合、添加元素の添加量は総計で10atom%以下であることが好ましい。

【0014】R-TM-B系磁石素体は実質的に正方晶系の結晶構造の主相を有する。この主相の粒径は1~100μm程度である事が好ましい。さらに通常、体積比で1~50%の非磁性相を含むものである。このような磁石素体は、以下に述べるような粉末冶金法により製造される事が好ましい。

【0015】まず、所望の組成の合金を鋳造法、又はストリップキャスト法等のプロセスで作製する。得られた合金を、ジョークラッシャー、ブラウンミル、又はスタンプミル等により粒径10~100μm程度に粗粉碎し、次いでジェットミル又はアトライター等により0.5~5μm程度の粒径に微粉碎する。得られた粉末を好ましくは磁場中において成型する。この場合、磁場強度は600kA/m以上、成型圧力は0.5~5ton/cm<sup>2</sup>程度であることが好ましい。得られた成型体を、1000

10

20

30

40

50

～1200°Cで0.5～10時間焼結し、急冷する。なお、焼結雰囲気はArガス等の不活性ガスであることが好ましい。この後、焼結体に、好ましくは不活性ガス雰囲気中で、500～900°Cの温度において1～5時間の時効処理を施す。

【0016】得られた永久磁石焼結体に保護層形成処理を施す前に、それに所定の前処理を施すことが好ましい。前処理としては、まず、磁石加工面に、そのバリ等を取り除くため、バレル研磨を施す。さらに、磁石表面の汚れを取り除くための脱脂処理を施し、さらに酸による化学エッティングを施して表面を清浄化し、乾燥する。脱脂処理に用いられる脱脂液は、通常鉄系材料に使用されるものであればよい。一般に苛性ソーダを主成分とするものが用いられ、それに添加される添加剤は適宜に選択すればよい。次に化学エッティングで使用される酸としては、硝酸を用いる事が好ましい。一般の鋼材にめっき処理を施す場合、塩酸、硫酸等の非酸化性の酸が用いられる事が多い。しかし、特に永久磁石が希土類元素を含む場合には、これらの酸を用いて処理を行うと、酸により発生する水素が永久磁石表面に吸蔵され、吸蔵部位が脆化して多量の粉末状溶解物が発生する。この粉末状溶解物は化成処理後の欠陥および接着剤や樹脂塗膜などの密着不良を引き起こすため、前記の酸は化学エッティング処理液に含有させないことが好ましい。したがって、水素の発生が少なく酸化性の酸である硝酸を用いることが好ましい。

【0017】このような前処理による磁石焼結体の溶解量は、表面から平均厚さ5μm以上であることが好ましく、より好ましくは10～15μmである。5μm未満の溶解量では、磁石体表面の加工による変質層、酸化層を完全に除去できないために、保護層が正常に磁石体表面に形成されず、耐食性を悪化させてしまうことがある。

【0018】このような前処理に用いられる処理液の硝酸濃度は1規定以下、あることが好ましく、特に0.5規定以下とすることがより好ましい。硝酸濃度が1規定を超える場合は、磁石体の溶解速度が極めて速く、溶解量の制御が困難となり、特にバレル処理のような大量処理ではバラツキが大きくなり、製品の寸法精度が維持できないことがある。しかし、硝酸濃度が過度に低いと溶解量が不足となる。このため、硝酸濃度は1規定以下、特に0.5～0.05規定とすることが好ましい。また、処理終了時のFeの溶解量は、1～10g/リットル程度とすることが好ましい。なお、特開平6-318512号公報に記載されているように、処理液中にグルコン酸、ヘプトン酸等のアルドン酸またはその塩が添加されていてもよい。

【0019】このような前処理を行った磁石焼結体の表面から少量の未溶解物、残留酸成分を完全に除去するために、超音波を使用した洗浄を実施することが好まし

い。この超音波洗浄は、磁石表面に錆を発生させる塩素イオンが極めて少ないイオン交換水の中で行うことが好ましい。また、前記超音波洗浄の前後、および前記前処理の各工程で必要に応じて同様な水洗を行ってよい。洗浄を行った磁石焼結体の表面上に、R成分と反応して不溶性塩を生成する酸イオンを含むりん酸塩水溶液による処理を施して保護層を形成する。

【0020】本発明方法に用いられるりん酸塩処理薬剤には、格別の制限はなく、一般の鉄鋼材料（合金やめっき材を含む）で使用される用いることができる。一般的に、りん酸亜鉛、りん酸マンガン、りん酸鉄、及びりん酸亜鉛カルシウム等から選ばれた1種以上を用いることが好ましい。

【0021】りん酸亜鉛を用いる場合、処理液中にZnとして0.1～10g/リットル含まれることが好ましく、より好ましくは0.5～5g/リットルであり、りん酸(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)として1～100g/リットル含まれることが好ましく、より好ましくは10～50g/リットルである。

【0022】りん酸マンガンを用いる場合、処理液中にMnとして0.1～100g/リットル含まれることが好ましく、より好ましくは1.0～50g/リットルであり、りん酸(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)として1～100g/リットル含まれることが好ましく、より好ましくは10～50g/リットルである。

【0023】りん酸鉄が用いられる場合、りん酸(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)として0.1～100g/リットル含まれることが好ましく、より好ましくは1～50g/リットルである。りん酸亜鉛カルシウムが用いられる場合、Znとして0.1～20g/リットル含まれることが好ましく、より好ましくは0.5～10g/リットルでありCaとして0.1～20g/リットル含まれることが好ましく、より好ましくは0.5～10g/リットルでありりん酸(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)として1～100g/リットルであることが好ましく、より好ましくは5～50g/リットルである。

【0024】これらのりん酸塩の水溶液中に、R成分と反応して不溶性塩を生成する酸イオンを、全溶液中に、0.01～5.0mol/リットル含有することが好ましく、より好ましくは0.05～0.5mol/リットルである。通常のりん酸塩処理をR-TM-B系磁石に施すと、磁石組織内のガルバニ腐食のため(R-ri-ch相が選択的に溶出)化成皮膜が十分に形成されず、このため十分な耐食性が得られない。

【0025】R成分と反応して水不溶性塩を生成するイオンとしては、亜硫酸イオン、カルボン酸イオン、炭酸イオン、ヒ酸イオン、及び亜セレン酸イオンなどがあり、りん酸塩水溶液中で酸イオンであればよく、その種類に限定はない。しかし、取り扱い等を考慮すると、亜硫酸イオン、カルボン酸イオン、及び炭酸イオンを用い

ることが好ましい。

【0026】これらRと不溶性塩を生成する酸イオンが、全処理液中に5.0mol／リットルを越える濃度で溶解していると、この酸イオンがりん酸塩と反応して磁石体表面に皮膜が形成されないだけでなく、わずかなR-rich相の溶解によるpH値の上昇により、りん酸塩が沈殿して処理液の寿命が著しく短縮する。また、0.01mol／リットル未満では磁石体のR-rich相の溶解を抑制できず、磁石体表面に保護層を形成しない。このため、りん酸塩溶液中に含まれ、R成分とを反応して不溶性塩を生成するイオンは、全溶液中に0.01～5.0mol／リットルの濃度で含まれることが好ましく、より好ましくは0.05～0.5mol／リットルである。

【0027】R成分と反応して不溶性塩を生成するイオンを含むりん酸塩溶液（以下、りん酸塩溶液と記す）のpHは1.0～4.0であることが好ましく、より好ましくは2.0～4.0である。pHが1.0未満では、磁石体の溶解量が過剰となり、表面に皮膜が形成されないことがある。またpHが4.0を越えると、りん酸塩溶液中のりん酸塩が沈殿し、スラッジ化することがある。

【0028】りん酸塩溶液の温度には、特に限定はないが、一般に30～100°Cの範囲内にあることが好ましい。それが30°C未満では、反応性の低下により、保護層が形成されにくくなり、生産性が低下することがある。また作業性を考慮すると100°C以下であることが好ましい。

【0029】りん酸塩処理時間は、1～60分の範囲内であることが好ましく、より好ましくは2～30分の範囲に設定される。処理時間が1分未満では処理状態のバラツキが大きくなることがあり、またそれが60分を超えると保護層の厚膜化による緻密性の低下、および溶液劣化を促進することがある。

【0030】りん酸塩処理を施した後、形成された保護層を十分に水洗し、乾燥を行う。乾燥温度は、80～150°Cであることが好ましく、より好ましくは100～130°Cである。乾燥が十分でないと残存水分により耐食性を損なうことがあり、またそれが150°C以上であると、皮膜に亀裂等が発生することがあり、耐食性を損なうことがある。

【0031】本発明方法において形成される保護層の被覆量は10mg/m<sup>2</sup>以上であり、好ましくは10mg/m<sup>2</sup>～5g/m<sup>2</sup>である。それが、10mg/m<sup>2</sup>未満では十分な耐食性が得られず、またそれが5g/m<sup>2</sup>を越えるとそれ以上の性能向上が期待できずコスト高となることがある。

【0032】本発明の作用は、りん酸塩水溶液に添加したSO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、COO<sup>-</sup>が、磁石組織中のR-rich相の溶出を抑え、りん酸塩が均一に磁石に析出す

るものである。これにより従来のR-TM-B系磁石のりん酸塩処理に比べて厚膜化が可能となり、磁石表面には耐食性の優れたりん酸塩保護層が形成される。

### 【0033】

【実施例】本発明の実施形態を下記実施例および比較例により具体的に説明する。しかし、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

### 【0034】実施例1

14. 7Nd-79.2Fe-6.1B組成からなる鉄塊を粗粉碎し、さらにこれに不活性ガスによるジェットミル粉碎を施して平均粒径3.5μmの微粉末を得た。これを磁場成型し、焼結、熱処理を経て、焼結磁石を得た。これを10mm×20mm、厚さ3mmに切り出し、バーレル研磨および硝酸エッティングを行い、磁石供試験片を作製した。化成処理液は、りん酸亜鉛系薬剤である日本パーカライジング（株）製パルボンド210（商標）を用いた。処理液はパルボンド210を50g／リットルに希釈・調整して処理に用いた。添加剤としては亜硫酸ナトリウムを、処理液1リットルに対して0.5g添加した。処理液を約80°Cに加温し、その処理液中に磁石供試験片を10分間浸せきし、その後供試験片を水洗し、ただちに110°Cに設定した乾燥機により乾燥した。形成された保護層の被覆量は、150mg/m<sup>2</sup>であった。

### 【0035】実施例2

14. 7Nd-79.2Fe-6.1B組成からなる鉄塊を粗粉碎し、さらにこれを不活性ガスによるジェットミル粉碎に供して平均粒径3.5μmの微粉末を得た。これを磁場成型し、焼結、熱処理を経て、焼結磁石を作製した。これを10mm×20mm、厚さ3mmに切り出し、バーレル研磨および硝酸エッティングを行い、磁石供試験片を作製した。化成処理後は、りん酸マンガン系薬剤である日本パーカライジング（株）製パルホスM1A（商標）を用いた。処理液はパルホスM1Aを140g／リットルの濃度に希釈・調整して処理に用いた。添加剤としてD-アミノベンゼンスルホン酸を、処理液1リットルに対して1.0g添加した。処理液を約95°Cに加温し、その処理液中に磁石供試験片を1分間浸せきし、その後供試験片を水洗し、ただちに110°Cに設定した乾燥機により乾燥した。形成された保護層の被覆量は、20mg/m<sup>2</sup>であった。

### 【0036】比較例1

実施例1と同じ方法により、磁石供試験片を作製した。化成処理液は、りん酸亜鉛系薬剤である日本パーカライジング（株）製パルボンド210（商標）を用いた。処理液はパルボンド210を50g／リットルの濃度に希釈調整して処理に用いた。処理液は約80°Cに加温し、その処理液中に磁石供試験片を30分間浸せきし、その後供試験片を水洗し、ただちに110°Cに設定した乾燥機にて乾燥した。形成された保護層の被覆量は、10mg/m<sup>2</sup>であった。

## 【0037】比較例2

実施例2と同じ方法により、磁石供試験片を作製した。化成処理液は、りん酸マンガン系薬剤である日本パーカライジング（株）製パルホスM1A（商標）を用いた。処理液はパルホスM1Aを140g／リットルの濃度に希釈・調整して処理に用いた。添加剤はp-アミノベンゼンスルホン酸を、処理液1リットルに対して1.0g添加した。処理液を約95℃に加温し、その処理液中に磁石供試験片を10秒間浸せきし、その後供試験片を水洗し、ただちに110℃に設定した乾燥機により乾燥した。形成された保護層の被覆量は、5mg/m<sup>2</sup>であった。

【0038】耐食試験方法は、80°C×90%RHの耐湿試験機を用いて、錆が発生するまでの耐久時間を測定した。実施例と比較例の耐食性評価結果を表1に示す。

## 【0039】

## 【表1】

【表1】耐食性評価結果

	耐食試験耐久時間
実施例1	300 時間
実施例2	240 時間
比較例1	6 時間
比較例2	10 時間

## 【0040】

【発明の効果】本発明では、R成分（Y及びランタノイド元素の少なくとも一種類からなる）、TM成分（Feを主成分として含み、必要により他の1種以上の遷移元素を含む）、およびホウ素からなる焼結磁石の表面に、R成分の不溶性塩を含むりん酸塩皮膜からなる保護層を形成することにより、優れた耐食性を有するR-TM-B系永久磁石複合体を得ることができ、これにより低コストで磁気特性の劣化が少ない高耐食性磁石複合体を提供する事が可能となった。

## フロントページの続き

(72)発明者 林 洋樹

東京都中央区日本橋1-15-1 日本パーカライジング株式会社内

(72)発明者 川口 純

東京都中央区日本橋1-15-1 日本パーカライジング株式会社内

(72)発明者 矢島 弘一

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 佐野 和久

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 内山 良太

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

Fターム(参考) 4K018 AA27 DA00 FA27 KA45

5E040 AA04 AC05 BC01 BD01 CA01

HB14 HB15

5E062 CD00 CD04 CG02 CG07